

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01J 23/22, 23/04, C07C 51/255	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/37965 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. September 1998 (03.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00779		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1998 (12.02.98)		
(30) Prioritätsdaten: 197 07 943.1 27. Februar 1997 (27.02.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HEFELE, Gerhard [DE/DE]; Viehtriftstrasse 86, D-67354 Römerberg (DE). KRATZER, Otto [DE/DE]; An der Tuchbleiche 7, D-67240 Bönenheim-Roxheim (DE). SCHEIDMEIR, Walter [DE/DE]; Hardenburgstrasse 41, D-67117 Limburgerhof (DE). ULRICH, Bernhard [DE/DE]; Auf dem Heyer 28, D-67278 Bockenheim (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING ACID PHTHALIC ANHYDRIDE AND AN APPROPRIATE SHELL CATALYST CONTAINING TITANIUM-VANADIUM-CESIUM**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID UND TITAN-VANADIUM-CÄSIUM ENTHALTENDEM SCHALENKATALYSATOR HIERFÜR**

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing acid phthalic anhydride by catalytic gas phase oxidation of o-xylol or naphthalene or o-xylol/naphthalene mixtures with a molecular gas containing oxygen on a shell catalyst consisting of an inert, non-porous carrier material which a coating of a catalytically active mass containing titanium dioxide and vanadium pentoxide is applied, wherein a catalyst is used whose catalytically active mass consists of 3 to 6 wt. % of vanadium pentoxide calculated as V_2O_5 , 0.3 to 0.5 wt. % of a cesium compound calculated as Cs, and the remainder up to 100 wt. % of titanium dioxide anastase modification, in the presence or absence of a catalyst in the form of a shell differing from the above-mentioned catalyst which is used to produce gas-phase oxidation of o-xylol or naphthalene or o-xylol/naphthalene mixtures. In the presence of a second catalyst of this type, said catalyst is introduced to the reactor with the catalyst of the above-mentioned composition in a combined charge.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas an einem Schalenkatalysator aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial, auf das eine Titandioxid und Vanadiumpentoxid enthaltende katalytisch aktive Masse schichtförmig aufgebracht ist, in dem man einen Katalysator dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatasmodifikation besteht, in An- oder Abwesenheit eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur katalytischen Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen, verwendet und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Katalysators diesen in einer kombinierten Schüttung mit dem Katalysator obenstehender Zusammensetzung im Reaktor einsetzt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem
PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereiniges Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID UND TITAN-VANADIUM-CÄSIUM
ENTHALTENDEM SCHALENKATALYSATOR HIERFÜR

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen mit 10 einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas und einem Schalenkatalysator aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial auf das eine Titandioxid und Vanadiumpentoxid enthaltende katalytisch aktive Masse schichtförmig aufgebracht ist, sowie einen Katalysator hierfür.

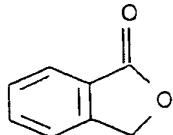
15

Für die Herstellung von PSA aus o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen durch deren Oxidation mit molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasen in der Gasphase an einem Festbettkatalysator wurden im Stand der Technik eine Vielzahl von 20 katalysatoren vorgeschlagen. Die PSA-Katalysatoren bestehen im allgemeinen aus einem inerten Trägermaterial, auf das eine dünne Schicht der katalytisch aktiven Masse schalenförmig aufgetragen ist, weshalb diese Katalysatoren gemeinhin auch als Schalenkatalysatoren bezeichnet werden.

25

Für die katalytischen Eigenschaften dieser PSA-Katalysatoren spielt die Zusammensetzung der katalytisch aktiven Masse eine maßgebliche Rolle. Praktisch alle heutzutage genutzten PSA-Katalysatoren enthalten in ihrer katalytisch aktiven Masse die Komponenten Titandioxid, im allgemeinen in der Anatas-Modifikation, und Vanadiumpentoxid. Da PSA-Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse allein aus diesen Grundkomponenten besteht, hinsichtlich Umsatz, Ausbeute und Selektivität infolge von Nebenreaktionen, wie der Bildung von Phthalid der Formel

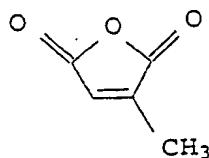
35



40

Maleinsäureanhydrid, Benzoesäure und Citraconsäureanhydrid der Formel

45



5

oder der Totalverbrennung, wirtschaftlich unbefriedigende Ergebnisse zeitigen und auch hinsichtlich Langzeitaktivität und -selektivität nicht zufriedenstellen können, gingen die Bestrebungen im Stand der Technik dahin, diese Katalysatoren durch Dutzungen im Stand der Technik dahin, diese Katalysatoren durch Zusatzstoffen und immer mehr Zusatzstoffen hinsichtlich ihrer Aktivität, Selektivität, Ausbeute und der Qualität des damit produzierten PSA-Produktes zu verbessern, d.h. es wurden mit der Zeit immer kompliziertere Katalysatorrezepte zur Lösung dieser Probleme entwickelt. Solche Zusatzstoffe sind z.B. Antimon, Bor, Cäsium, Calcium, Kobalt, Eisen, Kalium, Lithium, Molybdän, Natrium, Niob, Phosphor, Rubidium, Silber, Thallium, Wismut, Wolfram und Zinn.

20 In DE-A 24 36 009 und DE-A 24 21 406 werden Schalenkatalysatoren auf einem Steatitträger zur Herstellung von PSA verwendet, die in ihrer katalytisch aktiven Masse 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatas-Modifikation, 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumpentoxid und bezogen auf das Titandioxid 0,15 bis 1,5 Gew.-% an Rubidium und/ oder Cäsium enthalten.

DE-A 25 10 994 betrifft Vanadium- und Titan-haltige Trägerkatalysatoren einer bestimmten äußereren Form, die in ihrer katalytisch aktiven Masse 70 bis 99 Gew.-% Titandioxid in der Anatas-Modifikation und einer spezifischen inneren Oberfläche von 5 bis 20 m²/g, 1 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid und bis zu einem Anteil von 5 Gew.-% auch noch andere Stoffe, wie die Oxide der Elemente Cäsium, Rubidium, Thallium, Phosphor oder Antimon enthalten kann.

35 Über den genauen Gehalt an diesen anderen Stoffen, insbesondere deren Mengenverhältnisse untereinander, werden keine Angaben gemacht. Als Trägermaterial wird Steatit (Magnesiumsilikat) verwendet.

40 In DE-A 25 47 624 werden Katalysatoren zur Herstellung von PSA beschrieben, die 60 bis 99 Gew.-% Titandioxid (Anatas), 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumpentoxid und 0,1 bis 10 Gew.-% Rubidium und Antimon in einem Atomverhältnis Rb:Sb von 1:2,5 bis 1:30 in ihrer katalytisch aktiven Masse enthalten. Der verwendete Anatas kann danach eine innere Oberfläche von 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis

20 m²/g haben, gemäß Ausführungsbeispiel wird Anatas mit einer inneren Oberfläche von 11 m²/g verwendet.

EP-A 21 325 betrifft Schalenkatalysatoren zur Herstellung von 5 PSA, die in der katalytisch aktiven Masse 60 bis 99 Gew.-% Anatas, 1 bis 40 Gew.-% Vanadiumpentoxid und, bezogen auf die Gesamtmenge an TiO₂ und V₂O₅, bis zu 2 Gew.-% Phosphor und bis zu 1,5 Gew.-% Rubidium und/oder Cäsium enthalten, wobei die katalytisch aktive Masse in zwei Schichten auf den Träger aufgetragen 10 ist, deren innere Schicht 0,2 bis 2 Gew.-% Phosphor, aber kein Rubidium oder Cäsium und deren äußere Schicht 0 bis 0,2 Gew.-% Phosphor und 0,02 bis 1,5 Gew.-% Rubidium und/oder Cäsium enthält. Die katalytisch aktive Masse dieser Katalysatoren kann außer den genannten Bestandteilen noch kleine Mengen, z.B. bis zu 15 10 Gew.-% eines Oxids der Metalle Niob, Zinn, Silicium, Antimon, Hafnium, Molybdän oder Wolfram enthalten. Das zur Herstellung dieser Katalysatoren verwendete Titandioxid hat eine innere Oberfläche von 5 bis 30 m²/g. Als Trägermaterial wird Steatit verwendet.

EP-A 286 448 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PSA, bei 20 dem zweierlei Katalysatoren in einer kombinierten Katalysator- schüttung eingesetzt werden, die beide ähnliche Gehalte an Titan- dioxid und Vanadiumpentoxid enthalten und sich im wesentlichen 25 dadurch unterscheiden, daß der eine Katalysator zusätzlich 2 bis 5 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, insbesondere Cäsiumsulfat, jedoch keine Phosphor-, Zinn-, Antimon-, Wismut-, Wolfram- oder Molybdänverbindungen enthält und der zweite Katalysator zusätz- lich 0,1 bis 3 Gew.-% einer Phosphor-, Zinn-, Antimon-, Wismut-, 30 Wolfram- oder Molybdänverbindung, jedoch praktisch kein Alkali- metall enthält.

EP-A 522 871, EP-A 539 878, EP-A 447 267, DE-A 29 48 163 und 20 DE-A 30 45 624 betreffen allesamt Katalysatoren zur Herstellung 35 von PSA, die aus einem porösen Trägermaterial, vorzugsweise Siliciumcarbid und einer katalytisch aktiven Masse, die neben Titandioxid und Vanadiumpentoxid eine Vielzahl weiterer Katalytisch wirksamer Elemente, wie Phosphor, Alkalimetalle, Antimon (in EP-A 522 871 fünfwertiges Antimon), Niob und/oder Silber, 40 enthält, zusammengesetzt sind.

Trotz Fortschritten in der Katalysator-Entwicklung sind die heute bekannten und verfügbaren Katalysatoren und Katalysatorsysteme für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid weiterhin mit einer 45 Reihe von Nachteilen behaftet. Die mit einem frischen Katalysator erzielbare anfängliche PSA-Ausbeute liegt bei etwa 80 mol-%, aber bereits im ersten Betriebsjahr ist ein deutlicher Ausbeuteabfall

hinzunehmen. Aus Qualitätsgründen muß das zunächst als Rohware anfallende Phthalsäureanhydrid einer chemischen Behandlung unterworfen werden, ehe es anschließend destillativ zu Reinprodukt im heute geforderten Qualitätsstandard aufgearbeitet werden kann.

5 wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Temperatur-, Druck- und Beladungsschwankungen ist für die sichere Nutzung dieser Katalysatoren im Großbetrieb ein hoher Überwachungs- und Kontrollaufwand erforderlich. Ein weiterer Nachteil ergibt sich für diese Katalysatoren dadurch, daß aufgrund ihres unvollständigen 10 o-Xylol-Umsatzes und dem Entstehen von unter- bzw. überoxidierten Nebenprodukten Geruchsprobleme sowie o-Xylol- und Benzolemissionen entstehen, die aus Umweltgründen eine aufwendige Abgasverbrennung erforderlich machen.

15 Diese Nachteile verstärken sich bei hohen Beladungen des Eduktgasstroms mit o-Xylol und/oder Naphthalin, insbesondere bei Beladungen von 80 g o-Xylol je Nm³ Gas und mehr.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein 20 Verfahren zur Herstellung von PSA zu finden, das frei von den obengenannten Nachteilen ist und hierfür einen geeigneten Katalysator zur Verfügung zu stellen. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte insbesondere im Langzeitbetrieb mit hohen o-Xylolbeladungen dauerhaft gute Ausbeuten von PSA mit einem hohen Reinheitsgrad liefern und so eine chemische Aufarbeitung des rohen PSA zur 25 Abtrennung nachteiliger, aber destillativ praktisch kaum abtrennbarer Nebenprodukte, wie Phthalid, überflüssig machen.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas an einem Schalenkatalysator aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial, auf das eine Titandioxid und Vanadiumpentoxid enthaltende katalytisch aktive Masse schichtförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Katalysator dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V₂O₅, zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der 35 Anatasmodifikation besteht, in An- oder Abwesenheit eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysator zur katalytischen Gasphasenoxidation von o-Xylol oder Naphthalin oder o-Xylol/Naphthalin-Gemischen, verwendet und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Katalysators, diesen in einer kombinierten Schüttung mit dem 40 Katalysator obenstehender Zusammensetzung im Reaktor einsetzt.

Insbesondere wurde ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäure-anhydrid durch die katalytische Gasphasenoxidation von o-Xylool oder Naphthalin oder o-Xylool/Naphthalin-Gemischen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas an einem Schalenkatalysator 5 aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial auf das eine Titandioxid und Vanadiumpentoxid enthaltende katalytisch aktive Masse schichtförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer ersten zum Gaseintritt in den Reaktor hin gelegenen Reaktionszone einen Schalenkatalysator ein- 10 setzt, dessen katalytisch aktive Masse 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatas-Modifikation besteht und einer zweiten zum Austritt der Reaktionsgase aus dem Reaktor hin 15 gelegenen Reaktionszone einen Schalenkatalysator verwendet, dessen katalytisch aktive Masse zu 1 bis 10 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0 bis 10 Gew.-% aus Antimonoxid, berechnet als Sb_2O_3 , zu 0,01 bis 0,3 Gew.-% aus einer Cäsium- und/ oder Rubidiumverbindung, berechnet als Cs bzw. Rb, zu 0,01 bis 20 0,3 Gew.-% aus einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und im Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatas-Modifikation besteht.

Des Weiteren wurde ein Katalysator aus einer dünnen Schicht katalytisch aktiver Komponenten, die auf einem nicht-porösen Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatas-Modifikation besteht, gefunden. 25

Der erfindungsgemäße Katalysator kann allein oder vorzugsweise in einer kombinierten Schüttung mit einem zweiten oder mehreren davon verschiedenen Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren 35 eingesetzt werden. Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Katalysator in einer kombinierten Schüttung mit einem zweiten Katalysator eingesetzt, insbesondere mit einem zweiten Katalysator der zuvor beschriebenen Zusammensetzung.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren wird somit vorzugsweise unter Anwendung einer kombinierten Katalysatorschüttung ausgeführt, d.h. die beiden erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren werden in den einzelnen Reaktionsrohren des PSA-Reaktors in einem Festbett übereinander angeordnet, so daß der erste Katalysator zum Gas- 45 eintritt des Eduktgasstroms in den Reaktor hin gelegen ist, wohingegen der zweite Katalysator zum Gasaustritt der Reaktionsgase aus dem Reaktor hin gelegen ist. Da die Umsetzung des aromati-

schens Kohlenwasserstoffs in der Katalysatorschüttung stattfindet, wird der mit den betreffenden Katalysatoren befüllte Abschnitt des oder der Reaktionsrohre auch als Reaktionszone und der mit dem ersten bzw. zweiten Katalysator befüllte Abschnitt der 5 Reaktionszone auch als erste bzw. zweite Reaktionszone bezeichnet. Je nach Art der erfindungsgemäß verwendeten PSA-Katalysatoren kann der Anteil der ersten Reaktionszone am Volumen der genannten Reaktionszone zwischen 25 und 75 Vol.-%, vorzugsweise zwischen 50 und 70 Vol.-% liegen.

10 In der ersten Reaktionszone wird erfindungsgemäß vorteilhaft ein Schalenkatalysator verwendet, auf dessen inertes, nicht-poröses unter den Bedingungen der PSA-Herstellung hitzebeständiges Trägermaterial die katalytisch aktive Masse in einer schalenförmigen Schicht aufgebracht ist, wobei diese katalytisch aktive Masse, bezogen auf das Gewicht dieser katalytisch aktiven Masse 15 im fertigen Katalysator, im allgemeinen 3 bis 6 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 3,5 bis 4,5 Gew.-% Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , sowie im allgemeinen 0,3 bis 20 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,35 bis 0,45 Gew.-% einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, enthält und der Rest zu 100 Gew.-% der katalytisch aktiven Masse aus Titandioxid in dessen Anatas-Modifikation besteht. Da nicht bekannt ist, in Form welcher Verbindung oder Verbindungen das Cäsium im fertigen Katalysator vor- 25 liegt, wird der Gehalt an Cäsiumverbindungen als Cs berechnet.

Bei der Angabe dieser Zusammensetzung, die die aktiv zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse zugesetzten Komponenten umfaßt, wurden gegebenenfalls in den Ausgangs- bzw. Vorläufer- 30 verbindungen als technisch unvermeidbare Verunreinigungen enthaltene Elemente nicht berücksichtigt, da diese nicht für jeden Bestandteil und nicht in jedem Versuch analysiert wurden.

Als inertes, nicht-poröses und unter den Bedingungen der PSA-Herstellung hitzebeständiges Trägermaterial kann der Katalysator gesinterte oder aufgeschmolzene Silikate, z.B. Steatit (Magnesiumsilikat), Porzellan, Tonerde, nicht-poröses Siliciumcarbid, Rutil oder Quarz enthalten, bevorzugt ist das Trägermaterial im erfindungsgemäß eingesetzten Katalysator Steatit. Das 40 Trägermaterial kann zur Beschichtung mit der katalytisch aktiven Masse z.B. in Gestalt von Kugeln, Zylindern, Spiralen oder Ringen eingesetzt werden, vorzugsweise wird ein Träger in Form von Ringen, wie in DE-A 25 10 994 beschrieben, verwendet. Im fertigen Katalysator nimmt die katalytisch aktive Masse, bezogen auf das 45 Gesamtgewicht des Katalysators, im allgemeinen einen Anteil von 8 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise von 9 bis 11 Gew.-% und besonders bevorzugt von 9,5 bis 10,5 Gew.-% ein. Unter "fertigen Katalysa-

tor" wird in dieser Anmeldung der mit der katalytisch aktiven Masse beschichtete, gegebenenfalls zur Überführung von Vorläuferverbindungen der katalytisch aktiven Komponenten in diese katalytisch aktiven Komponenten und zur Entfernung organischer Hilfsmittel zur Katalysatorherstellung wärmebehandelte, einsatzbereite Katalysator verstanden.

zur Herstellung des erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysators wird Titandioxid in der Anatas-Modifikation verwendet, das im allgemeinen eine BET-Oberfläche von 13 bis 28 m²/g, besonders bevorzugt von 19 bis 21 m²/g und eine Korngröße von im allgemeinen 0,12 bis 1 µ, vorzugsweise von 0,4 bis 0,8 µ hat.

Der in der zweiten Reaktionszone erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator ist vom Katalysator der ersten Reaktionszone verschieden. Besonders bevorzugt wird in der zweiten Reaktionszone ein Katalysator eingesetzt, der in seiner katalytisch aktiven Masse, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Masse im fertigen Katalysator, im allgemeinen 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 9 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-% Vanadiumpentoxid, berechnet als V₂O₅, im allgemeinen 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 4 Gew.-% Antimonoxid, berechnet als Sb₂O₃, im allgemeinen 0,01 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,25 Gew.-% einer Cäsium- und/oder Rubidiumverbindung, berechnet als Cs bzw. Rb, sowie im allgemeinen 0,01 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,25 Gew.-% einer Phosphorverbindung, berechnet als P, enthält. Der Gehalt an einer Phosphorverbindung im Katalysator wird als P berechnet, da nicht bekannt ist, in Form welcher Verbindung oder Verbindungen die bei der Herstellung zugesetzte Phosphorverbindung oder zugesetzten Phosphorverbindungen im fertigen Katalysator vorliegen.

Selbstverständlich können in der zweiten Reaktionszone auch andere zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen geeignete Katalysatoren mit einer von der vorstehenden Zusammensetzung verschiedenen Zusammensetzung eingesetzt werden, beispielsweise mit im Handel erhältlichen Katalysatoren oder Katalysatoren wie sie z.B. in DE-A 25 46 268, EP-A 286 448, DE-A 25 47 624, DE-A 29 48 163, EP-A 163 231, DE-A 28 30 765, DE-A 17 69 998, EP-A 522 871, EP-A 539 878, EP-A 447 267, DE-A 30 45 624 oder DE-A 40 13 051 beschrieben sind.

Die bei den Erläuterungen des in der ersten Reaktionszone erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendenden Katalysators gegebenen Angaben zum Trägermaterial, zur Art des für die katalytisch

aktive Masse zu verwendenden Titandioxids und zum Gewichtsanteil der katalytisch aktiven Masse am Gesamtkatalysator, gelten auch für den in der zweiten Reaktionszone erfindungsgemäß vorteilhaft einzusetzenden Katalysator.

5

Entsprechend den vorstehenden Angaben zur Zusammensetzung des in der zweiten Reaktionszone vorzugsweise einzusetzenden Katalysators kann dieser Antimon enthalten oder Antimon-frei sein. Das Antimonoxid kann in diesen Katalysatoren z.B. als Sb_2O_3 , Sb_2O_4 10 oder Sb_2O_5 vorliegen, bevorzugt wird Sb_2O_3 zur Herstellung des Katalysators verwendet.

Die Angaben zur Zusammensetzung des in der zweiten Reaktionszone vorzugsweise verwendeten Katalysators geben die Zusammensetzung 15 der katalytisch aktiven Masse also der Element-Komponenten an, die aktiv zu deren Herstellung eingesetzt wurden. Eventuell in den Ausgangsmaterialien zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse enthaltene, technisch unvermeidbare Verunreinigungen wurden bei diesen Angaben nicht berücksichtigt, da diese nicht für jeden 20 Bestandteil und nicht in jedem Versuch analysiert wurden.

Die Herstellung der in den beiden Reaktionszonen erfindungsgemäß vorteilhaft anzuwendenden Katalysatoren kann auf an sich herkömmliche Weise durch Aufbringen der katalytisch aktiven Masse oder 25 von Vorläuferverbindungen der in der katalytisch aktiven Masse enthaltenen katalytisch aktiven Komponenten auf den Träger erfolgen, beispielsweise wie in DE-A 25 10 994 beschrieben, durch Aufsprühen einer die Komponenten der katalytisch aktiven Masse oder deren Vorläuferverbindungen enthaltenden Maische auf den z.B. 30 auf 100 bis 450°C vorerwärmten Träger, beispielsweise in einer Dragiertrommel. Die katalytisch aktive Masse kann auch anders als durch Aufsprühen, z.B. durch Auftragen einer die katalytisch aktiven Komponenten oder deren Vorläuferverbindungen sowie Hilfsmittel zur Katalysatorherstellung enthaltenden pastösen Masse auf 35 den Träger, z.B. in einer Dragiertrommel, oder durch Auftragen eines die katalytisch aktiven Komponenten und/oder deren Vorläuferverbindungen enthaltenden, z.B. durch Sprüh- oder Gefrieretrocknung vorgefertigten Pulvers auf das Trägermaterial, z.B. in einer Dragiertrommel, wobei während des Beschichtungsvorgangs 40 eine geringe Menge eines Lösungsmittel zur Vermittlung der Haftung des Pulvers auf dem vorerwärmten Träger in die Beschichtungsvorrichtung eingesprührt wird, anschließende Trocknung und gegebenenfalls Calcinierung bei Temperaturen bis 450°C, vorzugsweise bis 400°C, auf das Trägermaterial aufgebracht werden.

45

Zur Herstellung der Maische bzw. der pastösen Masse werden die katalytisch aktiven Komponenten des Katalysators bzw. deren Vorläuferverbindungen beispielsweise in Form ihrer Oxide, Salze, ihrer Nitrate, C₁- bis C₁₀-Carboxylate, Carbonate, Hydrogen-
5 carbonate, Sulfate, Hydrogensulfate, Halogenide oder Phosphate oder als Komplexverbindungen, beispielsweise als Oxalat- oder Acetylacetone-Komplexe sowie gegebenenfalls zur Katalysator-herstellung eingesetzte Hilfsmittel in einem Lösungsmittel gelöst oder, falls diese Stoffe im einzelnen nicht löslich sind, suspen-
10 diert. Als Lösungs- oder Suspendierungsmittel können sowohl Was- ser als auch organische Flüssigkeiten oder Mischungen des Wassers mit diesen Flüssigkeiten verwendet werden. Vorzugsweise wird Was-
15 ser oder Wasser im Gemisch mit organischen Flüssigkeiten verwendet, wobei das Mischungsverhältnis Wasser/organische Flüs- sigkeit im allgemeinen zwar nicht kritisch ist, vorzugsweise aber solche Lösungsmittelgemische eingesetzt werden, die 50 oder mehr Gewichtsprozent Wasser enthalten.

Als organische Flüssigkeiten werden vorzugsweise wasserlösliche
20 Lösungsmittel, wie C₁- bis C₄-Alkohole, wasserlösliche Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan oder Ethylenglykoldimethylether, wasser- lösliche Amide, z.B. Formamid, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid oder wasserlösliche Sulfoxide, z.B. Dimethylsulfoxid, verwendet.

25 Als Hilfsmittel für die Katalysatorherstellung können der Maische bzw. der pastösen Masse Bindemittel, Porenbildner und/oder tempo- räre Aktivitätsdämpfungsmittel zugesetzt werden.

30 Unter dem Begriff Bindemittel werden hierbei Substanzen verstan- den, die die Haftung der einzelnen Partikel der katalytisch akti- ven Masse oder deren Vorläuferverbindungen untereinander und/oder auf dem Trägermaterial dauerhaft oder temporär verbessern. Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren
35 können als Bindemittel beispielsweise Polyole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykole oder Glycerin oder Amide, wie Formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dibutyl- formamid, Acetamid, Pyrrolidon oder N-Methylpyrrolidon verwendet werden.

40 Als Porenbildner werden im folgenden Substanzen bezeichnet, die in der Aktivmasse durch eine Volumenänderung, beispielsweise durch Verdampfung oder Zersetzung während der Wärmebehandlung zur Erzeugung der katalytisch aktiven Metallocide aus deren Vorläuferverbindungen, bei der Herstellung des Schalenkataly-
45 sators, die Herausbildung einer im Vergleich zu einer Aktivmasse, bei deren Herstellung kein Porenbildner zugesetzt wurde, geän-

derte Porenstruktur bewirken. Als Porenbildner können im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Polyole, wie Glycerin oder Polymere, wie Cellulose, Methylcellulose, Celluloseacetat oder Stärke, oder Säuren wie Oxalsäure, Weinsäure oder Milchsäure, oder auch Amine, wie Melamin, oder Amide, wie Harnstoff, eingesetzt werden. Die Art und die Menge der zuzusetzenden Hilfsmittel richtet sich im allgemeinen nach der chemischen Zusammensetzung der katalytisch aktiven Masse des betreffenden Schalenkatalysators und der verwendeten Ausgangsmaterialien und wird 10 zweckmäßigerweise für die jeweils zu erzeugende katalytisch aktive Masse bestimmter chemischer Zusammensetzung in einem Vorversuch optimiert.

Unter dem Begriff temporäre Aktivitätsdämpfungsmittel werden oben 15 angegebene Bindemittel oder Porenbildner oder darüber hinaus auch alle weiteren Hilfsstoffe verstanden, die einen begrenzten Zeitraum zu einer Aktivitätsverminderung und/oder zu einer Verringerung der hot spot-Temperatur führen und somit das Anfahren des Reaktors bzw. die Beladungserhöhung bis zu dessen Vollastbetrieb 20 erleichtern ohne die mittlere katalytische Aktivität bzw. Selektivität zu vermindern.

Die so hergestellten Katalysatoren werden vorzugsweise zur Gasphasenoxidation von α -Xylol oder Naphthalin oder α -Xylol/Naphthalin-Gemischen zu Phthalsäureanhydrid verwendet.

Zu diesem Zweck werden die erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysatoren in die Reaktionsrohre gefüllt, die dann vorteilhaft von außen, beispielsweise mittels eines Salzbades, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Über die so bereitete 30 Katalysatorsschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450°C, vorzugsweise von 320 bis 420°C und besonders bevorzugt von 340 bis 400°C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar 35 mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h^{-1} geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden 40 Gas, vorzugsweise Luft, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlenstoffdioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, 45 vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Koh-

lendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekularen Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 40 g bis 140 g je Nm³ Gas, vorzugsweise mit 60 bis 120 g je Nm³ Gas und besonders bevorzugt mit 80 bis 115 g je Nm³ Gas des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs be-
schickt.

Vorteilhaft kann die Gasphasenoxidation so durchgeführt werden, daß man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wobei beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbädern, wie sie z.B. in DE-A 22 01 528 oder DE-A 28 30 765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Dabei kann, wie in DE-A 40 13 051 beschrieben, die 10 zum Gaseintritt des Eduktgases hin gelegene Reaktionszone, welche, wie bereits erwähnt, im allgemeinen 25 bis 75 Vol-% des gesamten Katalysatorvolumens umfaßt, auf eine um 1 bis 20°C, vorzugsweise 1 bis 10°C und insbesondere um 2 bis 8°C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gasaustritt hin gelegene Reaktionszone thermostatisiert werden. Alternativ kann die Gasphasen-
oxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen in beiden Reaktionszonen bei der gleichen Reaktionstemperatur durchgeführt werden.
15 20 25

Im allgemeinen wird die Umsetzung durch die Temperatureinstellung des Salzbades so gesteuert, daß in der ersten Zone der größte Teil des im Eduktgas enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffs bei maximaler Ausbeute umgesetzt wird. Vorzugsweise wird der aromatische Kohlenwasserstoff in der ersten Reaktionszone nahezu 30 vollständig bei maximaler Ausbeute umgesetzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden, wie durch die nachfolgenden Beispiele belegt, die Nachteile der PSA-Verfahren und Katalysatoren des Standes der Technik auch bei hohen Beladungen des Eduktgasstroms mit o-Xylol und/oder Naphthalin von 80 g/Nm³ Gas und höher vermieden. Dies ist besonders überraschend, da die erfindungsgemäß anzuwendenden Katalysatoren relativ einfach zusammengesetzt sind und der Katalysator der ersten Reaktionszone, verglichen mit anderen Katalysatoren des Standes der Technik, 40 einen sehr niedrigen Vanadiumoxidgehalt hat.

Beispiele:

In allen Beispielen zur Katalysatorherstellung wurde die BET-Oberfläche nach der Methode von Brunauer et al, J. Am. Chem. Soc. 45 60, 309 (1938) bestimmt.

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators I

700 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400 g Anatas (Analyse: Ti: 59,5 Gew.-%; S: 0,18 Gew.-%; P: 0,08 Gew.-%; Nb: 0,32 Gew.-%; K: 0,007 Gew.-%; Na: 0,04 Gew.-%; Fe: 0,002 Gew.-%; Zr: 0,003 Gew.-%; Pb: 0,003 Gew.-%; W: 0,02 Gew.-%) mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 30,7 g Vanadyloxalat, 2,60 g Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators entsprach. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt 4 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 0,4 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 95,6 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 2: Herstellung des Katalysators II

700 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 180°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400 g Anatas (Analyse: Ti: 59,5 Gew.-%; S: 0,18 Gew.-%; P: 0,08 Gew.-%; Nb: 0,32 Gew.-%; K: 0,007 Gew.-%; Na: 0,04 Gew.-%; Fe: 0,002 Gew.-%; Zr: 0,003 Gew.-%; Pb: 0,003 Gew.-%; W: 0,02 Gew.-%) mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 57,6 g Vanadyloxalat, 14,4 g Antimontrioxid, 2,5 g Ammoniumhydrogenphosphat, 0,65 g Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators entsprach. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt 0,15 Gew.-% Phosphor (berechnet als P), 7,5 Gew.-% Vanadium (berechnet als V₂O₅), 3,2 Gew.-% Antimon (berechnet als Sb₂O₃), 0,1 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs) und 88,75 Gew.-% Titandioxid.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators III

700 g Steatit-Ringe mit einem äußeren Durchmesser von 8 mm, einer Länge von 6 mm und einer Wandstärke von 1,5 mm wurden in einer Dragiertrommel auf 160°C erhitzt und mit einer Suspension aus 400 g Anatas mit einer BET-Oberfläche von 21 m²/g, 30,7 g Vanadyl-oxalat, 3,33 g Ammoniumhydrogenphosphat, 2,60 g Cäsiumsulfat, 618 g Wasser und 128 g Formamid besprüht, bis das Gewicht der aufgetragenen Schicht 10,5 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators entsprach. Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse, also die Katalysatorschale, enthielt

4,0 Gew.-% Vanadium (berechnet als V_2O_5), 0,2 Gew.-% Cäsium (berechnet als Cs), 0,2 Gew.-% Phosphor (berechnet als P) und 95,4 Gew.-% Titandioxid.

5 Beispiel 4: Katalysatorsystem A

Es wurde in der ersten Reaktionszone Katalysator I und in der zweiten Reaktionszone Katalysator II eingesetzt, deren katalytisch aktive Masse folgende Zusammensetzung in Gew.-%, bezogen 10 auf das Gewicht der katalytisch aktiven Masse im fertigen Katalysator, hatte:

	Katalysator I	Katalysator II
15 V_2O_5	4,0	7,5
Sb_2O_3	-	3,2
Cs	0,4	0,1
Phosphor (P)	-	0,15
20 Rest	Anatas	Anatas

Ein Reaktionsrohr aus Stahl, von 3,5 m Länge und 25 mm Innen- 15 durchmesser, wurde im unteren Teil mit Katalysator II und im darüberliegenden Teil mit Katalysator I gefüllt. Die Füllhöhe des Katalysators II betrug 130 cm, die des Katalysators I 160 cm. Im 25 oberen Teil war das Reaktionsrohr am Gaseingang in einer Länge von 50 cm frei von Katalysator. Das Reaktionsrohr wurde mit einem flüssigen Wärmeträgermedium (Salzbad) thermostatisiert, über das auch die Reaktionswärme abgeführt wurde.

30 Der Katalysatorträger bestand aus zylindrischen Ringen in den Abmessungen 6 mm (Höhe), 8 mm (Breite) und 5 mm (lichte Weite).

Das Reaktionsrohr wurde mit stündlich 4 m^3 Luft von oben nach unten durchströmt, wobei die o-Xylol-Beladung 95 g/ m^3 Luft betrug. 35 Die Reinheit des o-Xylols war 98,2 %ig. Bei einer Salzbad-temperatur von 350°C erreichte die hot spot-Temperatur im Katalysatorbett 430 bis 440°C. Der hot spot befand sich in ca. 40 bis 60 cm Tiefe der ersten Reaktionszone.

40 Das aus dem Reaktionsrohr austretende Reaktionsgas bestand in seinen organischen Bestandteilen zu 95,8 Gew.-% aus Phthalsäureanhydrid. Wesentliche Nebenprodukte waren Maleinsäureanhydrid (3,2 Gew.-%), Benzoesäure (0,51 Gew.-%), Phthalid (0,07 Gew.-%) und Citraconsäureanhydrid (0,34 Gew.-%).

45

Die gebildete PSA-Menge betrug 435 g/h, entsprechend einer PSA-Ausbeute von 83,5 mol-% bezogen auf 100 %iges o-Xylool. Das aus dem Reaktionsgas abgeschiedene Roh-PSA ließ sich in einer 2-stufigen Vakuumdestillation problemlos und ohne Vorbehandlung zu Rein-PSA der GC-Reinheit 99,9 % aufarbeiten. Die Schmelzfarbzahl betrug 5 bis 10 (APHA), die Hitzefarbzahl (90 Min. bei 250°C) 10 bis 20 (APHA).

Nach einjähriger Betriebszeit des Katalysators betrug die PSA-Ausbeute noch 82,7 mol-%.

Die für den Umweltschutz kritischen Stoffe o-Xylool bzw. Benzol waren im Reaktionsgas mit 31 mg/m³ bzw. 2,5 mg/m³ enthalten. Aufgrund ihrer geringen Konzentrationen brauchten diese Stoffe aus dem Abgas nicht entfernt bzw. abgereichert werden.

Beispiel 5: Katalysatorsystem B

Es wurde in der ersten Reaktionszone Katalysator I und in der zweiten Reaktionszone Katalysator III eingesetzt, deren katalytisch aktive Masse folgende Zusammensetzung in Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der katalytisch aktiven Masse im fertigen Katalysator, hatte:

	Katalysator I	Katalysator III
V ₂ O ₅	4,0	4,0
Cs	0,4	0,2
Phosphor (P)	-	0,2
Rest	Anatas	Anatas

Ein Reaktionsrohr aus Stahl, von 3,5 m Länge und 25 mm Innen-durchmesser, wurde im unteren Teil mit Katalysator III und im darüberliegenden Teil mit Katalysator I gefüllt. Die Füllhöhe des Katalysators III betrug 130 cm, die des Katalysators I 170 cm. Der obere Teil des Reaktionsrohres war am Gaseintritt in einer Länge von 40 cm leer.

Das Reaktionsrohr wurde mit einem flüssigen Wärmeträgermedium (Salzbad) thermostatisiert, über das auch die Reaktionswärme abgeführt wurde.

Der Katalysatorträger bestand aus zylindrischen Ringen in den Abmessungen 6,5 mm (Höhe), 7 mm (Breite) und 4 mm (lichte Weite).

Das Reaktionsrohr aus Beispiel 1 wurde mit stündlich 4 m³ Luft von oben nach unten durchströmt. Die o-Xylol-Beladung der Luft betrug dabei 85 g/m³. Die Reinheit des o-Xylols war 98,2 %. Bei einer Salzbadtemperatur von 355°C erreichte die hot spot-Temperatur 435 5 bis 445°C. Der hot spot befand sich in ca. 60 bis 70 cm Tiefe der ersten Reaktionszone.

Das aus dem Reaktionsrohr austretende Reaktionsgas bestand in seinen organischen Bestandteilen zu 95,9 Gew.-% aus Phthalsäure-10 anhydrid. Wesentliche Nebenprodukte waren Maleinsäureanhydrid (2,87 Gew.-%), Benzoesäure (0,49 Gew.-%), Phthalid (0,18 Gew.-%) und Citraconsäureanhydrid (0,35 Gew.-%).

Es wurden stündlich 388 g PSA gebildet, entsprechend einer PSA-15 Ausbeute von 83,2 mol-%, bezogen auf 100 %iges o-Xylol. Das aus dem Reaktionsgas gewonnene Roh-PSA ließ sich in einer 2-stufigen Vakuumdestillation problemlos und ohne Vorbehandlung zu Rein-PSA mit einer GC-Reinheit von 99,9 % aufarbeiten. Die Schmelzfarbzahl des Rein-Produktes betrug 5 bis 10 (APHA), die Hitzefarbzahl 20 (90 Min. bei 250°C) 20 (APHA).

Nach 10-monatiger Betriebszeit des Katalysators betrug die PSA-Ausbeute noch 82,8 mol-%.

25 Die für den Umweltschutz problematischen Stoffe o-Xylol und Benzol lagen in vergleichbaren Konzentrationen wie in Beispiel 1 beschrieben vor. Eine Abreicherung aus dem Abgas war auch hier nicht erforderlich.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch die katalytische Gasphasenoxidation von α -Xylol oder Naphthalin oder α -Xylol/Naphthalin-Gemischen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas an einem Schalenkatalysator aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial, auf das eine Titandioxid und Vanadiumpentoxid enthaltende katalytisch aktive Masse schichtförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Katalysator dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatasmodifikation besteht, in An- oder Abwesenheit eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysator zur katalytischen Gasphasenoxidation von α -Xylol oder Naphthalin oder α -Xylol/Naphthalin-Gemischen, verwendet und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Katalysators, diesen in einer kombinierten Schüttung mit dem Katalysator obenstehender Zusammensetzung im Reaktor einsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten zum Gaseintritt in den Reaktor hin gelegenen Reaktionszone einen Schalenkatalysator einsetzt, dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatasmodifikation besteht, und in einer zweiten zum Austritt der Reaktionsgase aus dem Reaktor hin gelegenen Reaktionszone einen Schalenkatalysator verwendet, dessen katalytisch aktive Masse zu 1 bis 10 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0 bis 10 Gew.-% aus Antimonoxid, berechnet als Sb_2O_3 , zu 0,01 bis 0,3 Gew.-% aus einer Cäsium- und/oder Rubidiumverbindung, berechnet als Cs bzw. Rb, zu 0,01 bis 0,3 Gew.-% aus einer Phosphorverbindung, berechnet als P, und im Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatasmodifikation besteht.
3. Katalysator aus einer dünnen Schicht katalytisch aktiver Komponenten, die auf einem nicht-porösen Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, dessen katalytisch aktive Masse zu 3 bis 6 Gew.-% aus Vanadiumpentoxid, berechnet als V_2O_5 , zu 0,3 bis 0,5 Gew.-% aus einer Cäsiumverbindung, berechnet als Cs, und der Rest zu 100 Gew.-% aus Titandioxid in der Anatasmodifikation besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/00779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B01J23/22 B01J23/04 C07C51/255

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 046 780 A (NAKANISHI YOSHIYUKI ET AL) 6 September 1977 see claim 1; example 8 ----	1,3
A	US 4 879 387 A (HARA TADANORI) 7 November 1989 ----	1-3
A	US 5 169 820 A (UEDA KENJI ET AL) 8 December 1992 ----	1-3
A	US 5 235 071 A (UEDA KENJI ET AL) 10 August 1993 ----	1-3
A	EP 0 021 325 A (BASF AG) 7 January 1981 cited in the application -----	1-3

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 June 1998

Date of mailing of the international search report

03/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epc nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. **ional Application No**

PCT/EP 98/00779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4046780	A 06-09-1977	NONE		
US 4879387	A 07-11-1989	JP 1805573 C		26-11-1993
		JP 5015711 B		02-03-1993
		JP 63253080 A		20-10-1988
		CA 1311740 A		22-12-1992
		CN 1030571 A,B		25-01-1989
		DE 3884441 D		04-11-1993
		DE 3884441 T		14-04-1994
		EP 0286448 A		12-10-1988
		KR 9503117 B		01-04-1995
US 5169820	A 08-12-1992	AT 106278 T		15-06-1994
		AU 641987 B		07-10-1993
		AU 7273291 A		19-09-1991
		CN 1054726 A,B		25-09-1991
		DE 69102169 D		07-07-1994
		DE 69102169 T		20-10-1994
		EP 0447267 A		18-09-1991
		ES 2054441 T		01-08-1994
		JP 1998863 C		08-12-1995
		JP 4215843 A		06-08-1992
		JP 7029056 B		05-04-1995
		KR 9508197 B		26-07-1995
		RU 2047351 C		10-11-1995
US 5235071	A 10-08-1993	AT 116870 T		15-01-1995
		CN 1069263 A,B		24-02-1993
		DE 69201169 D		23-02-1995
		DE 69201169 T		18-05-1995
		EP 0522871 A		13-01-1993
		ES 2066561 T		01-03-1995
		JP 2654315 B		17-09-1997
		JP 5239047 A		17-09-1993
		JP 9192492 A		29-07-1997
		KR 9509710 B		26-08-1995
		RU 2043784 C		20-09-1995
EP 0021325	A 07-01-1981	DE 2925682 A		29-01-1981
		AT 1220 T		15-07-1982

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/00779

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0021325 A		CA 1146153 A JP 1046175 B JP 1561217 C JP 56007646 A US 4324694 A	10-05-1983 06-10-1989 31-05-1990 26-01-1981 13-04-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00779

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 6 B01J23/22 B01J23/04 C07C51/255

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 046 780 A (NAKANISHI YOSHIYUKI ET AL) 6. September 1977 siehe Anspruch 1; Beispiel 8 ----	1,3
A	US 4 879 387 A (HARA TADANORI) 7. November 1989 ----	1-3
A	US 5 169 820 A (UEDA KENJI ET AL) 8. Dezember 1992 ----	1-3
A	US 5 235 071 A (UEDA KENJI ET AL) 10. August 1993 ----	1-3
A	EP 0 021 325 A (BASF AG) 7. Januar 1981 in der Anmeldung erwähnt -----	1-3

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungscatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

10. Juni 1998

03/07/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schwaller, J-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4046780	A	06-09-1977	KEINE	
US 4879387	A	07-11-1989	JP 1805573 C JP 5015711 B JP 63253080 A CA 1311740 A CN 1030571 A, B DE 3884441 D DE 3884441 T EP 0286448 A KR 9503117 B	26-11-1993 02-03-1993 20-10-1988 22-12-1992 25-01-1989 04-11-1993 14-04-1994 12-10-1988 01-04-1995
US 5169820	A	08-12-1992	AT 106278 T AU 641987 B AU 7273291 A CN 1054726 A, B DE 69102169 D DE 69102169 T EP 0447267 A ES 2054441 T JP 1998863 C JP 4215843 A JP 7029056 B KR 9508197 B RU 2047351 C	15-06-1994 07-10-1993 19-09-1991 25-09-1991 07-07-1994 20-10-1994 18-09-1991 01-08-1994 08-12-1995 06-08-1992 05-04-1995 26-07-1995 10-11-1995
US 5235071	A	10-08-1993	AT 116870 T CN 1069263 A, B DE 69201169 D DE 69201169 T EP 0522871 A ES 2066561 T JP 2654315 B JP 5239047 A JP 9192492 A KR 9509710 B RU 2043784 C	15-01-1995 24-02-1993 23-02-1995 18-05-1995 13-01-1993 01-03-1995 17-09-1997 17-09-1993 29-07-1997 26-08-1995 20-09-1995
EP 0021325	A	07-01-1981	DE 2925682 A AT 1220 T	29-01-1981 15-07-1982

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/00779

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0021325 A		CA 1146153 A	10-05-1983
		JP 1046175 B	06-10-1989
		JP 1561217 C	31-05-1990
		JP 56007646 A	26-01-1981
		US 4324694 A	13-04-1982